

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-219387

(P2001-219387A)

(43)公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 25 H 7/04

B 41 M 5/26

識別記号

F I

テ-マコ-ト<sup>8</sup> (参考)

B 25 H 7/04

E

B 41 M 5/26

S

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2000-354307(P2000-354307)

(71)出願人 39302/109

ディー エム シー ツー デグサ メタルズ キャタリスト セルデック アクチエンゲゼルシャフト

dmc 2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン グートロイトシュトラーセ 215

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

(22)出願日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(31)優先権主張番号 09/447650

(32)優先日 平成11年11月23日 (1999.11.23)

(33)優先権主張国 米国 (U.S.)

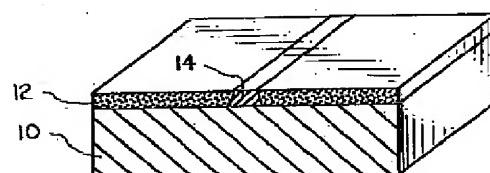
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 支持体の表面をマーキングする方法、レーザーマーキング物質および金属レーザーマーキング

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 支持体の表面をマーキングする方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物を含有する少なくとも1種の分解可能な金属化合物を含有するマーキング物質12を支持体10の表面に塗布し、マーキング物質12の一部にビームを照射し、照射したマーキング物質12を支持体10の表面に付着し、かつこの上に金属マーキングを形成し、かつマーキング物質12の照射されない部分を支持体から除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の表面をマーキングする方法において、

少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる少なくとも1種の分解可能な金属化合物を含有するマーキング物質を支持体の表面に塗布し、マーキング物質の一部にビームを照射し、照射したマーキング物質を支持体の表面に付着し、かつこの上に金属マーキングを形成し、かつマーキング物質の照射されない部分を支持体から除去する工程からなることを特徴とする、支持体の表面をマーキングする方法。

【請求項2】 遷移金属が周期表のⅠB族およびⅤⅠ族からの少なくとも1種の金属からなる請求項1記載の方法。

【請求項3】 遷移金属が銀、銅、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウムおよびイリジウムから選択される少なくとも1種の金属からなる請求項1記載の方法。

【請求項4】 分解可能な金属化合物が、少なくとも1種の、遷移金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物、フッ化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、臭素酸塩、ヨウ化物、ヨウ素酸塩、シアン化物、シアン酸塩、塩化物、硝酸塩、燐化物、燐酸塩、ピロ燐酸塩、硫化物、硫酸塩またはチオシアン酸塩からなる請求項1記載の方法。

【請求項5】 分解可能な金属化合物が少なくとも1種の有機酸の金属塩または金属樹脂酸塩からなる請求項1記載の方法。

【請求項6】 マーキング物質が更に銀、銅、亜鉛、ブロンズ、スズ、インジウム、鉛、ビスマスおよびカドミウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属粉末約80質量%までを含有する請求項1記載の方法。

【請求項7】 分解可能な金属化合物が遷移金属の溶融温度より低い分解温度を有する請求項1記載の方法。

【請求項8】 マーキング物質を支持体の表面に約1～約500ミクロンの厚さに塗布する請求項1記載の方法。

【請求項9】 マーキング物質を裏材料に付着する請求項1記載の方法。

【請求項10】 マーキング物質の一部をレーザーを用いて照射する請求項1記載の方法。

【請求項11】 金属マーキングが分解可能な金属化合物からの遷移金属少なくとも20質量%を含有する請求項1記載の方法。

【請求項12】 金属マーキングが耐熱性充填剤少なくとも0.01質量%および/または少なくとも1種の粒状リファイナー約0.01～約5質量%を含有する請求項1記載の方法。

【請求項13】 金属マーキングが10Ω/平方より少ない電気抵抗を有する請求項1記載の方法。

【請求項14】 支持体が金属、ガラス、セラミックお

およびサーメットからなる群から選択される請求項1記載の方法。

【請求項15】 更に、

マークした支持体を高めた使用温度に加熱し、かつマークした支持体を使用温度にさらした後に回収し、その際使用温度にさらした後に金属マーキングが判読可能である工程からなる請求項1記載の方法。

【請求項16】 高温支持体の表面をマーキングする方法において、

少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる少なくとも1種の分解可能な金属化合物を含有するマーキング物質を支持体の表面に塗布し、マーキング物質の一部にビームを照射し、照射したマーキング物質を支持体の表面に付着し、かつその上に金属マーキングを形成し、マーキング物質の照射されない部分を支持体から除去し、

マークした支持体を少なくとも300°Cの使用温度に加熱し、かつマークした支持体を使用温度にさらした後に回収し、その際使用温度にさらした後に金属マーキングが判読可能である工程からなることを特徴とする、高温支持体の表面をマーキングする方法。

【請求項17】 使用温度が500°Cより高い請求項16記載の方法。

【請求項18】 分解可能な金属化合物が遷移金属の溶融温度より低い分解温度を有する請求項16記載の方法。

【請求項19】 少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる少なくとも1種の分解可能な金属化合物を含有するレーザーマーキング物質。

【請求項20】 少なくとも1種の分解可能な金属化合物が、周期表のⅠB族およびⅤⅠI族からの遷移金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物、フッ化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、臭素酸塩、ヨウ化物、ヨウ素酸塩、シアン化物、シアン酸塩、塩化物、硝酸塩、燐化物、燐酸塩、ピロ燐酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩、チオシアン酸塩または有機酸の塩または樹脂酸塩の少なくとも1種からなる請求項19記載のレーザーマーキング物質。

【請求項21】 遷移金属が銀、銅、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウムおよびイリジウムから選択される少なくとも1種の金属からなる請求項19記載のマーキング物質。

【請求項22】 マーキング物質が更に、有利には銀、銅、亜鉛、ブロンズ、スズ、インジウムおよび鉛から選択される、少なくとも1種の金属粉末を含有する請求項19記載のレーザーマーキング物質。

【請求項23】 更に、耐熱性充填剤少なくとも0.01質量%および/または少なくとも1種の粒状リファイナー約0.01～約5質量%を含有する請求項19記載のレーザーマーキング物質。

**【請求項24】** 分解可能な金属化合物が液体担体中に分散している請求項19記載のレーザーマーキング物質。

**【請求項25】** 分解可能な金属化合物が裏材料に付着している請求項19記載のレーザーマーキング物質。

**【請求項26】** 支持体に付着した少なくとも1種の遷移金属からなる金属レーザーマーキングにおいて、金属レーザーマーキングの少なくとも一部が少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる照射した分解可能な金属化合物から形成されることを特徴とする、支持体に付着した少なくとも1種の遷移金属からなる金属レーザーマーキング。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持体のマーキング、更に詳しくはレーザーマーキング組成物および金属、ガラスおよびセラミックのような種々の形の支持体上に明るい、耐酸化性のマークを製造する方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】レーザーマーキング法は、金属、プラスチック、セラミックおよびガラスをマーキングするために近年発達してきた。金属のレーザーマーキングは典型的に蒸発工程を伴い、ここでレーザーを使用してレーザーの移動通路に沿って表面から金属を除去または融蝕する。得られるマーキングは彫り込まれたまたは刻み込まれた部分を有し、これは金属表面と立体的なコントラストを生じる。選択的に、金属表面の選択された部分をアニーリングし、対照をなす色領域を生じることにより金属のレーザーマーキングを達成することができる。この場合に、表面から金属を除去する代わりに、レーザーを使用して金属表面を、典型的に金属支持体のアニーリング領域を暗くするアニーリング温度に加熱する。

【0003】プラスチックの色を変化するかまたはレーザーの移動通路に沿ってプラスチック表面を彫刻することにより、プラスチックを典型的にレーザーマーキングする。プラスチックの局所的溶融および再凝固によりプラスチックの色が典型的に変化する。対照的に、蒸発およびプラスチックの除去により彫刻を達成する。プラスチックレーザー彫刻法を使用してプラスチックの表面層を除去し、対照をなす色の下側層を暴露することができる。この方法は米国特許第5061341号明細書に、Kida等により開示されている。

【0004】セラミックおよびガラスのレーザーマーキングは、従来のエッチング、彫刻および艶出し技術の代替手段として研究された。例えば米国特許第4327283号明細書にHeyman等によりおよび米国特許第4515867号明細書にBleacher等により開示される融蝕技術によりガラスのレーザーマーキングが達成される。開示された方法により、2つの被覆層をガ

ラス支持体に塗布し、上の層をレーザーにより除去し、対照的な下の層を暴露する。

【0005】セラミックおよびガラスをレーザーマーキングする他の技術は米国特許第4769310号明細書にGugger等によりおよび米国特許第5030551号明細書にHerrren等により開示されている。この技術において、無機顔料または二酸化チタンを含有する放射線に過敏な添加剤を有する艶出し剤をセラミックまたはガラス支持体の表面上に被覆し、焼成する。その後レーザービームを使用して焼成した表面層を照射し、これにより照射領域中の表面層の色が変化する。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記のマーキング技術にもかかわらず、支持体への損傷を全くないかまたは最小にして、高い明るさおよび耐酸化性を有する耐久性のマークを製造する、金属、セラミックおよびガラスのような支持体をマーキングする方法に対する要求がなお存在する。

##### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属、ガラスおよびセラミックを含む多数の支持体上に明るく、高いコントラストのマークを提供する。金属化合物を含有するマーキング物質を支持体の表面に塗布し、レーザーを照射してきわめて読みやすい金属マークを製造する。金属支持体にマーキングする場合は、有利にはマークは塗布される支持体より酸化および腐蝕に耐える金属を基礎とする。

【0008】本発明の1つの構成は、支持体の表面をマーキングする方法を提供することである。この方法は、少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる少なくとも1種の分解可能な金属化合物を含有するマーキング物質を支持体の表面に塗布し、マーキング物質の一部にビームを照射し、照射したマーキング物質を支持体の表面に付着し、かつこの上に金属マーキングを形成し、かつマーキング物質の照射されない部分を支持体から除去する工程を含む。

【0009】本発明のもう1つの構成は、支持体の表面をマーキングし、マークした支持体を高い表面温度にさらした後に読みやすいマークを維持する方法を提供することである。この方法は、少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる少なくとも1種の分解可能な金属化合物を含有するマーキング物質を支持体の表面に塗布し、マーキング物質の一部にビームを照射し、照射したマーキング物質を支持体の表面に付着し、かつその上に金属マーキングを形成し、マーキング物質の照射されない部分を支持体から除去し、マークした支持体を少なくとも300°Cの使用温度に、有利には500°Cより高いかまたは800°Cより高い使用温度に加熱し、かつマークした支持体を使用温度にさらした後に回収し、その際使用温度にさらした後に金属マーキ

ングが判読可能である工程を含む。

【0010】本発明の他の構成は、少なくとも1種の遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる少なくとも1種の分解可能な金属化合物を含有するレーザーマーキング物質を提供することである。

【0011】本発明のもう1つの構成は、支持体に付着した少なくとも1種の遷移金属を含有する金属レーザーマーキングを提供することである。遷移金属の塩、酸化物または有機金属化合物からなる照射された分解可能な金属化合物から金属レーザーマーキングの少なくとも一部が形成される。

【0012】本発明のこれらおよび他の特徴は以下の説明からより明らかにされる。

【0013】図1～3は本発明の1実施態様によるレーザーマーキング法を示す。図1において支持体10はこれに塗布されたマーキング物質12の層を有する。図2はマーキング物質12の一部が、横方向に移動し、マーキング物質12の層の上側表面にほぼ垂直にビームを発射するレーザー（図示されていない）により照射された後の支持体10およびマーキング物質12を示す。照射された部分14は支持体10の表面に付着し、その上に明るい耐酸化性マーキングを形成する。図3においてマーキング物質12の照射されない部分を洗い落とし、支持体10上にマーキング14が残る。

【0014】図4～6は本発明の他の実施態様によるレーザーマーキング法を示す。図4において、マーキング物質22の層が裏材料23の付着シートに付着する。裏材料は紙、プラスチックフィルム等からなっていてもよい。マーキング物質22および裏材料23の層を支持体20に塗布する。図5は横方向に移動し、マーキング物質22の層の表面にほぼ垂直にビームを発射するレーザー（図示されていない）によりマーキング物質24の一部が照射された後の支持体20、マーキング物質22および裏材料23を示す。照射された部分24は支持体20の表面に付着し、その上に明るい、耐酸化性マーキングを形成する。図6において、マーキング物質22の照射されない部分は裏材料23および照射されないマーキング物質22を支持体20から剥離することにより除去される。照射されるマーキング24が支持体20に付着して耐久性に残る。

【0015】本発明により、レーザーマーキング実施中にまたはマーキング工程後の引き続く処理中に、明るい、耐酸化性マークに変換されるマーキング物質が提供される。ここで使用されるマーキング物質の語は、少なくとも1種の金属塩、金属酸化物または有機金属化合物を含有する分解可能な金属化合物である。分解可能な金属化合物は、有利にはこの化合物の遷移金属の溶融温度より低い分解温度を有する。この化合物の分解温度は800°Cより低く、有利には600°Cより低くてもよい。多くの適用のために、化合物の分解温度は300°Cより

低いかまたは400°Cより低くてもよい。

【0016】分解可能な金属化合物の金属成分は、有利にはIB族または酸化に耐える貨幣鋳造金属を含む周期表の遷移金属の少なくとも1種を含有する。これらの金属を酸化する場合に、これらは酸化条件下でさえも加熱すると少なくとも部分的にもとに戻るかまたはベース金属の形に還元することができる。多くのVII族金属はこの挙動を示す。2つの族での自己還元作用はこれらの族のより重い成分に関してより顕著になる。本発明に他の金属が有効であるが、熱処理工程中に還元条件を生じる添加剤の存在が必要である。マーキング物質の有利な金属または金属カチオンには銀、銅、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、レニウム、オスミウムおよびイリジウムが含まれる。より有利な金属は銀、銅、金、白金およびパラジウムである。

【0017】マーキング物質金属化合物の有利なアニオンは、炭酸塩、酸化物、水酸化物、フッ化物、塩化物、塩素酸塩、臭化物、臭素酸塩、ヨウ化物、ヨウ素酸塩、シアン化物、シアン酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、隣化物、磷酸塩、硫化物、亜硫酸塩、硫酸塩およびチオシアン酸塩である。より有利なアニオンは炭酸塩、酸化物、水酸化物および硝酸塩である。

【0018】本発明の1つの有利な構成は、マーキング物質の金属化合物が純粋なマーキング金属の溶融温度より十分に低い温度でマーキング金属の還元された形に分解することである。顕著な粒子成長または被膜形成は比較的低い温度でまたはより高い温度で短時間行うことができる。例えば銀は961°Cの溶融温度を有するが、炭酸銀は約218°Cで分解し、酸化銀(I)は約300°Cで分解する。本発明の組成物を用いて、マーキング物質として金属粉末のみを使用することにより、必要とされるより少ないレーザーエネルギー設定で良好なマークを製造することができ、これにより支持体への熱的損傷が回避されるかまたは減少する。

【0019】1つの実施態様において、マーキング物質は、所望の形にマーキングを形成するためのレーザーによる照射の際に、より単純な塩および/またはベース金属自身に熱分解する金属塩を含む。適当な条件下で、支持体上にこれらの塩の金属の薄い被膜を形成することができる。適当な金属塩を含有する組成物を支持体に被覆し、ステアビームレーザーのような示差式熱源を適用することにより、塗布した金属ベースのマーク、パターンまたは画像を生じることができ、または若干の場合は支持体が金属、または支持体金属および塗布した金属の合金である。マークした領域の表面は包囲する支持体と異なる組成を有し、従って異なる外観、化学特性および物理的特性を有する。

【0020】特定の合金を形成するために、金属化合物の混合物を使用することができる。例えばマークの濃淡を変動するために、銀塩および銅塩を配合することがで

きる。 $\text{AuTe}_2$ 、 $\text{Au}_2\text{Se}_3$ および $\text{Ag}_2\text{Se}$ のようなセレンおよびテルルを含有する金属間化合物を使用することもできる。これらの金属の有機塩を使用することができます。有利な化合物は酢酸塩、クエン酸塩、シウ酸塩、乳酸塩および酒石酸塩のような単純な有機酸の塩である。脂肪酸、ナフテン酸の塩および金属樹脂酸塩としてしばしば言及される樹脂酸の塩およびアミンも有利である。 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ のような混合した金属塩が有効である。更に燐モリブデン酸塩および燐タンクスチタン酸塩のような錯体金属塩を使用することができる。具体的な例として、ピロ燐酸銅マーキング物質は結合したタンクスチタンカーバイド、インコネル (Inconel) およびステンレス鋼支持体上にマーキングを生じるために良好に作用する。更にこのマーキング物質に使用するために適当な多くの貴金属がしばしば酸素原子、硫黄原子、窒素原子および/またはハロゲン原子を含有する有機リガンドまたはキレート基を基礎とする錯体として使用可能である。例としてはテトラミン白金 (II) クロリド、( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) である。

【0021】銀、銅、亜鉛、ブロンズ、スズ、インジウム、鉛、ビスマス、カドミウム等のような金属粉末の場合により金属塩に添加し、合金を形成することができる。これらの金属粉末は個々のマーキング適用に依存してマーキング物質約80質量%までを含有することができる。マーキング物質へのこれらの金属粉末の少量の添加さえも支持体の湿潤化を助け、そうでなければ蒸発するかまたはレーザーにより分解する物質の量を減少することを助ける。金属添加の有利な量は多くの適用のためにマーキング物質粉末約0.1~50質量%である。しかしながら例えばガラスまたは陶磁器支持体上に金マークが所望の場合または非導電性支持体上に導電性の銀または銅マークが所望の場合は、マーキング物質に含まれる元素金属粉末の量を、例えば70~80質量%に増加することができる。例えば1ミクロン未満の微細分散した金属の形で存在する貴金属ゾルは大きな金属粉末より容易に溶融できる。例えば金ゾルおよびスズ水和物を含有する混合物は、明るい金色に類似したマークを生じることができる。

【0022】本発明の実施態様により、安全性および/またはトレース性の問題はマーキング物質の主要金属に少量であるが特徴的な量の他の金属をドープすることにより処理することができる。トレーサー金属は、有利には最終的金属マーキング0.01~10質量%を含有する。例えば炭酸銀を基礎とするマーキング物質はロジウム0.1質量%および白金0.2質量%をドープすることができる。これは視覚的に検出できないが、マークした物体の由来が問題になる場合はX線分析により個々のドーパントおよびこのドーパントの量を決定することができる。有利なドーパント金属には金、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、ルテニウム、イリジウムおよ

びオスミウムのような貴金属、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタルおよびタンクスチタンのような耐熱性金属、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、ユーロピウム等のような希土類金属が含まれる。ドーパント金属は分解可能な金属化合物の成分として用意されるかおよび/または元素粉末の形で用意されていてもよい。これらのトレーサーは航空機のエンジン部品、工芸作品、貴金属インゴットおよび半導体のような種々の適用に使用することができる。トレーサーは、例えば個々の物品のトレースが必要な場合または偽造品の関心が存在する場合に使用することができる。

【0023】フラックスの添加は有利な物質を生じることができ。有機酸のアンモニウムおよび/または金属のハロゲン化物または遷移金属塩のようなフラックスはマーキング物質が支持体表面を湿らせるのを助け、熱い金属の表面張力を変化する。これは改良された付着を有する滑らかな繊物のマークを生じる。これらのフラックスの一部はそれ自体でマーキング物質であり、例えば $\text{Ag}_2\text{O}$ に添加される $\text{AgCl}$ である。燐酸銀および燐酸銅は単独に使用する場合は適当なマーキング物質であるが、他の組成物と組み合わせて使用する場合は有効なフラックス剤である。フラックス剤はマーキング物質のための粒状リファイナーとしても機能する。

【0024】希土類酸化物、IIIBおよびIVB族金属の酸化物、窒化物、炭化物、硼化物および珪酸塩のような耐熱性充填剤の添加は、マークの硬さおよび耐摩耗性のような機械的特性を向上させ、マーキング物質の粒状リファイナーとして使用できる。これらの耐熱性充填剤の量は個々の適用に対してマーキング物質を製造するために調節することができる。例えば耐熱性充填剤を粒子の精製の目的に使用する場合は約0.01~約5質量%、より有利には約0.05~約3質量%を使用することができる。

【0025】レーザー吸収を高めるかまたは熱処理工程中に還元雰囲気を生じるための物質、例えば炭素質物質、希土類化合物、顔料、染料または尿素および糖のような還元剤の添加を使用することができる。

【0026】マーキング物質はばらの粉末の形で用意されるか、種々の形の担体に分散しているか、またはテープまたはシールを形成するために柔らかい支持体に被覆されていてもよい。テープの使用は被膜の平坦性、清掃の容易さおよびマーキング物質の貴金属成分の再利用の可能性を生じる。

【0027】マーキング物質が担体、水を基礎としない媒体および/または実質的に水に不溶性の塩に分散している場合は、所定の組み合わせでの自発的なメッキ反応を回避するために、例えば1%より低い溶解度が所望される。例えば硝酸銀、0°Cで100m1当たり122gの溶解度は $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、20°Cで100m1当たり0.0032gの溶解度と同様に使用できない。適當な

担体には水およびアルコール、ケトン、炭化水素、塩素化炭化水素等のような有機溶剤が含まれる。これらの溶剤中の有機樹脂の溶液が、取り扱いを容易にするためにレーザー処理する前に、物質により多くの機械的耐久性が付与されている場合が有利である。水に分散または溶解した天然および変性クレー、珪酸塩および燐酸塩のような無機被膜形成剤はレーザー処理工程で焼却される有機物質が存在しないので有利な担体を形成する。

【0028】本発明により、種々の支持体物質をマークすることができる。例えば本発明の方法は金属、ガラス、セラミック、複合材料、れんが、石およびプラスチックの支持体をマークするために使用することができる。本発明の実施態様により、例えば300°Cより高い溶融温度を有する高温支持体をマークすることができる。例えば高温支持体は500°Cまたは800°Cより高い溶融温度を有することができる。

【0029】適当な金属支持体には純粹金属および合金が含まれる。例には鉄、アルミニウム、チタン、タンタルおよびスチール、ステンレス鋼、黄銅およびブロンズのような通常の合金が含まれる。工具鋼およびアルミニウム被覆、スズメッキ、クロムメッキ、亜鉛メッキした鋼および鉛メッキ鋼のようなメッキした鋼が適当な支持体である。更にチタン合金、ニオブ合金、タンタル合金およびジルコニウム合金のような反応性および耐熱性金属を支持体として使用することができる。インコネル( Inconel )合金、ハステロイ( Hastelloy )合金、ハイネス( Haynes )合金、モネル( Monel )合金、インコロイ( Incoloy )合金およびニモニック( Nimonic )合金のような高性能を有する合金が特に適している。ガラス支持体には透明および着色したソーダ石灰ガラスおよび硼珪酸塩ガラスおよび特殊ガラスおよび融解石英および鉛クリスタルガラスのような物質が含まれる。セラミック支持体には、そのままおよび艶付けした、焼成クレーウェア、アルミナ、ムライトおよびホワイトウェアが含まれる。適当な複合材料支持体にはコバルト結合タングステンカーバイド、ニッケル結合タングステンカーバイド等のようなサーメットが含まれる。典型的なプラスチック支持体にはポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂のようなかなり高い温度の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂が含まれる。

【0030】本発明によりマークすることができる支持体の種類には自動車部品、自動車ガラス、宇宙空間部品、医療装置、電子装置、切削工具、消費製品、包装、ガラス瓶、金属缶、金属札、れんが、タイル、電気工事および建築用供給材料、照明装飾用セラミック、工芸作品、金塊、ジェムストーン、機械部品等が含まれる。

【0031】支持体表面にマーキング物質を塗布するために種々の方法を使用することができる。支持体表面を

マーキング物質の粉末で被覆するか、または有利には適当な担体中の粉末の分散液で被覆することができる。周囲の衝撃が最小のために水を基礎とする媒体が有利であるが、所定のマーキング物質の乾燥速度、分散性または感湿性を調節するために、溶剤を基礎とする媒体を使用することもできる。1つの実施例により、支持体にマーキング物質を塗布するために、ゾルゲル物質を使用することができる。分散液を使用する場合は、照射工程の前に被覆した層を乾燥することができるが、しかしながらこれは必ずしも必要でない。水または溶剤分散液中のマーキング物質を、スクリーン印刷、ブラッシング、吹き付け、ロール塗布、浸漬、流し塗り、静電塗装、およびドクターブレードのような種々の方法により、支持体表面に塗布することができる。マーキング物質を高温ワックスまたはポリマーに分散することができ、ホットメルトからまたは支持体表面をこれらの物質でこすりつけることにより支持体表面に塗布することができる。選択的にマーキング物質の層をテープ、シールまたは転写紙の形で塗布することができ、これらの表面上に存在するかまたはこれらに分散することができる。典型的にマーキング物質を支持体に約1～約500ミクロン、より有利には約5～約200ミクロンの厚さで塗布する。

【0032】マーキング物質を支持体の表面に塗布した後に、マーキング物質の選択した部分をビームで照射し、照射したマーキング物質が支持体に付着し、その上に耐久性のマーキングを形成する。多くのマーキングの形に関して、マーキング物質の選択される部分はマーキング物質の層の全表面積の約1～99%、典型的には約5～95%を構成することができる。マーキング物質を選択的に照射するために、有利にはレーザーを使用する。しかしながら本発明により他の形の集中したエネルギーを使用することができる。一般的なビームステアリング法を使用して静止した支持体上をレーザービームを移動することにより、支持体をレーザービームに対して移動することによりおよび/または支持体を遮蔽することにより、照射を達成することができる。ビームを直接マーキング物質の層に向けることにより典型的にレーザー照射を達成するが、ビームを十分に透明な支持体を通過することにより達成することもできる。

【0033】本発明により使用するための適当なレーザーにはネオジム、イットリウム、アルミニウムガーネット( Nd : YAG )レーザー、二酸化炭素( CO<sub>2</sub> )レーザー、ダイオードレーザー、エキシマレーザー等が含まれる。

【0034】典型的なYAGレーザーは1064nmの波長の近赤外線スペクトルの光を放射する。このレーザーは典型的に約1～約50Wの連続的出力を有し、パルスモードで典型的ピーク出力約1～約45kWで運転することができる。パルスモードの運転のために、毎秒約1～約64000パルスの周波数を使用することができ

る。

【0035】典型的なCO<sub>2</sub>レーザーは9.8～10.6ミクロンの波長で強度スパイクを有する遠赤外線領域のスペクトルの光を放射する。このCO<sub>2</sub>レーザーは典型的に約1～約40Wの連続的出力で運転する。

【0036】本発明により、マーキング物質に当たるレーザースポットの大きさは典型的に直径0.1ミクロンより大きく、有利には約40～約500ミクロンであり、より有利には約50～約125ミクロンである。レーザービームがマーキング物質の表面を移動する速度はマーキング物質の最も大きい厚さおよび組成に関して有利には0～約100インチ／秒（約250cm／秒まで）、より有利には約1または2インチ／秒から約20インチ／秒まで（約2.5または5cm／秒から50cm／秒まで）の範囲にわたる。レーザービームは多くの適用のために0～100%、有利には約10～約90%の継ぎ目の重なりをもって放射することができる。レーザーパラメータはマーキング物質の十分に局在化された加熱を提供し、一方で支持体への好ましくない損傷を避けるために調節される。

【0037】多くのレーザーマーキング作業のために、以下のパラメータでのLumonics Light Writer Spe YAGレーザーの作業が適している。典型的にはパルス波または連続波、ランプ電流約30～約38A、連続波作業中のエネルギー濃度約100W/cm<sup>2</sup>～約5MW/cm<sup>2</sup>、マーキング速度約1～約20インチ／秒（約2.5～50cm／秒）、レーザードットサイズ約0.002～約0.01インチ（約50～250ミクロン）および継ぎ目重なり約25～約50%を使用してガラス支持体上のマークを製造することができる。レーザーマーキングは典型的には焦点内のビームを用いて行われるが、焦点外のビームを用いて行うこともできる。約28.5～約30Aのランプ電流および約2～5インチ／秒（約5～12.7cm／秒）の書写速度が多くの適用に関して特に有利である。

【0038】レーザービームの移動をコンピューターにより調節できるレーザービームを、抽象的な符号または模様を作成するために使用することができるか、または選択的に複数の符号または模様を同時に作成するためにマーキング物質の表面に連続的に割り出すことができる。例えば単語を、単語のそれぞれの文字を別々に製造することにより、または全部の文字を同時に形成するために単語の全部にレーザーを走査することにより製造することができる。

【0039】照射段階中に支持体の表面を任意の所望の雰囲気にさらすことができる。例えばこの雰囲気は気圧、減圧または過圧下の空気からなる。更にこの雰囲気は窒素、アルゴンまたは二酸化炭素のような不活性ガス、空気または酸素のような酸化雰囲気、水素または一酸化炭素のような還元雰囲気または真空からなっていて

もよい。

【0040】酸化ガスまたは還元ガスを不活性ガスと組み合わせて使用することができる。マーキング物質が分散している媒体の種類により支持体の表面上の雰囲気を調節することができる。支持体の表面がさらされている雰囲気はマークの色および特性に影響することがある。本発明によりマーキングに単一レーザービームを使用することができる。選択的に2種以上のレーザービームを使用することができる。例えば第1のレーザービームをマーキング物質および支持体を予熱するために使用し、引き続き第2のレーザーをマーキング物質を予熱した支持体に付着するために使用することができる。これは予熱がレーザーマーキング作業から生じる内部応力および微小亀裂の減少を助けるので、ガラスのマーキングに特に有利である。

【0041】マーキング物質の選択される部分を照射した後に、マーキング物質の照射されない部分を支持体から除去する。図1～3に示される実施態様において、マーキング物質の照射されない部分を、表面の洗浄、ブラッシング、真空処理、昇華または噴出のような方法により除去することができる。図4～6に示される実施態様において、マーキング物質の照射されない部分は付着シート23に付着し、支持体20から付着シートおよびマーキング物質の照射されない部分を剥離することにより支持体から除去することができる。

【0042】本発明により、マーキング物質の選択される部分を照射または引き続く処理により支持体に付着する。ここで使用される“付着”的語は照射したマーキング物質を支持体に結合する実質的に永久的な手段を示すために使用される。例えばマーキング物質を支持体に焼結する、マーキング物質を支持体表面に融合する、マーキング物質の少なくとも一部を支持体に拡散する、マーキング物質を支持体と反応する等により、照射されたマーキング物質を支持体の表面に付着することができる。照射後の引き続く熱処理によりマーキング物質を支持体に付着することができる。

【0043】本発明により製造されたマーキングは支持体に刻み込まれるが、一部の有利な適用において、支持体の表面から測定して0～約200ミクロン、有利には約0.05～約50ミクロンの厚さを有する。マーキングを導電性パターンとして使用する場合はより厚いマーキングが有利である。有利なマーキング条件下で、実質的に刻み目または支持体の除去が認められない。多くの適用において、刻み目は支持体を弱化する傾向があるので、支持体物質の除去を避けることが好ましい。電流を導くために金属マーキングを使用する場合は、有利には1Ω／平方より低く、より有利には1Ω／平方より低い抵抗を有する。一部の適用のために0.1Ω／平方より低い電気抵抗が有利であり、より有利には0.01Ω／平方より低い。

【0044】照射の際に、得られた金属マーキングは、分解可能な金属化合物から生じた遷移金属またはその合金からなる。多くの適用において、遷移金属は金属マーキングの少なくとも20質量%、典型的には少なくとも50質量%を構成する。多くの適用において、遷移金属は、例えば銀、銅、金、白金またはパラジウムを含有し、金属マーキングの少なくとも80質量%、一部の適用のために有利には少なくとも90質量%はこれらの遷移金属を含有する。導電性パターンとして使用される金属マーキングにまたはマークした支持体を引き続き高い使用温度にさらす多くの適用のためにしばしばかなり高い遷移金属濃度が要求される。例えば金属マーキングが大きな摩滅または摩耗にさらされ、この場合に耐摩耗性充填剤を多く使用する場合の一部の種類の金属マーキングにかなり低い遷移金属濃度が存在する。

【0045】本発明により、種々の種類のマークを製造することができる。例えばマークは通常のレーザー調節ハードウェアおよびソフトウェアを使用することにより文字数字式符号、グラフ、略符、模様、装飾、連続符号、バーコード、平面マトリックス等からなっていてもよく、本発明のマーキングは連続符号、バーコード、製造特性の調節および自動的製造のようないくつかの適用のために作業から作業へ急速に変動することができる。高いコントラストおよび高い解像力をもつて明るい、耐酸化性マーキングが有利に形成される。マークの解像力は本質的にレーザービームの大きさおよびマーキング物質の粒度により決定される。マークのコントラスト／色は典型的にマーキング物質の組成により決定される。

#### 【0046】

【実施例】以下の例は本発明の種々の構成を説明するが、本発明の範囲を限定するものでない。以下の例において、金属塗マーキング物質粉末用の担体を製造するために、Hercules社の名称Kluce1-Eの5%ヒドロキシプロピルセルロースの媒体をエタノールに溶解する。

#### 【0047】例1

ブラッキング可能なペーストを製造するために、ピロ磷酸銅(I I )、Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar)を十分な量の担体に分散した。混合物を黒いコバルト結合タンゲステンカーバイド切削工具に塗布し、乾燥した。35WCO<sub>2</sub>レーザーを使用して工具上に明るい銅着色された文字をマークした。残りのイメージのないマーキング物質を洗浄した。

#### 【0048】例2

炭酸銀、Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Cooper Chemical) を担体に分散した。混合物を黒いコバルト結合タンゲステンカーバイド切削工具およびインコネル(Inc one1)718、Ti-6-2-2-4およびステンレス鋼410の切り取り試料に塗布し、乾燥した。35WCO<sub>2</sub>レーザーによりすべての支持体に明るい銀色の

マークを製造した。50WNd: YAGレーザーを用いて同様の結果が得られた。タンゲステンカーバイド上のマークはかなり暗い支持体に比べて高いコントラストを有した。灰色の半分の明るさの金属支持体上のマークは良好に判読できた。Ti-6-2-2-4およびステンレス鋼410支持体上のマークをそれぞれ図7および図8の上側の画像に示す。マークしたTi-6-2-2-4およびステンレス鋼410支持体の一部を538°Cに加熱した。加熱後、マークは図7および図8の下側の画像にそれぞれ示されるようになお良好に判読できた。引き続きマークしたインコネル支持体を使用温度サイクルを類似するために538°Cに加熱した場合に、インコネル支持体は大部分が暗かったが、マーキング物質の炭酸銀でマークした領域は図9の写真に示されるように高いコントラストを有して明るい銀色に着色されていた。

#### 【0049】例3

炭酸銀の代わりに酸化銀Ag<sub>2</sub>Oを使用して例2と同様の方法でインコネル718支持体をマークした。得られたマークは例2のインコネル718支持体上に製造されたマークにきわめて類似し、マークした支持体の照射および引き続き加熱により良好に判読できた。使用温度538°Cにさらした後のマークしたインコネル718支持体を図9に示す。

#### 【0050】例4

炭酸銀の代わりに銀金属を使用して例2と同様の方法でインコネル718支持体をマークした。得られたマークは判読できなかった。使用温度538°Cにさらした後にマークは図9に示されるように判読できなかった。

#### 【0051】例5

炭酸銀の代わりにAg<sub>2</sub>O 25質量%およびAg金属粉末75質量%の混合物を使用して例2と同様の方法でインコネル718支持体をマークした。得られたマークははっきりと浮き出ていたが、例2で製造したマークより厚かった。

#### 【0052】例6

白金樹脂酸塩および助剤からなる白金を基礎とする組成物、Cerdeco社の名称 GP500 Bright Platinumをインコネル718支持体に塗布し、乾燥した。35WCO<sub>2</sub>レーザーにより滑らかな暗いマークを製造し、パルスモード40kHzの50WNd: YAGレーザーにより明るいメタリックマークが得られた。インコネル支持体を1000°Fに加熱して暗くした後に両方のマークはなお良好なコントラストを有した。

#### 【0053】例7

エタノール担体中のピロ磷酸銅(I I ) 5部、銀粉末(Degussa) 10部、酸化銀(I) (Degussa) 5部、ブロンズ5890粉末(Acupowder International, LLC) 10部、スズ310粉末(Acupowder) およびKluce

1 10部を含有する組成物を混合し、ソーダ石灰ガラスおよび艶付きセラミック食器の両方に塗布した。連続波モードの50WNd : YAGレーザーにより明るい金色のマークを得た。同じレーザーを40kHzパルスモードで作動した場合に、きわめて明るいほとんど鏡面仕上げに近い金色のマークを得た。

## 【0054】例8

エタノール中の銀粉末（Degussa）10部、酸化銀（I）（Degussa）5部、オルト磷酸銀（Alfa-AESAR）3部、スズ301粉末（Acupowder）5部、Ultronix 1000W珪酸ジルコニウム粉末（Elf Atochem）2部およびK1uccel 5部を含有する組成物を混合し、ソーダ石灰ガラスおよび艶付きセラミック食器に塗布した。連続波モードの50WNd : YAGレーザーにより明るい銀または白金色のマークを得た。同じレーザーを40kHzパルスモードで作動した場合に、きわめて明るい銀または白金色のマークを得た。

## 【0055】例9

水中の銀粉末（Degussa）10部、酸化銀（I）（Degussa）3部、2%Laponite RD（Laporte社の合成クレー）2部を含有する組成物を混合し、十分な水で薄めてソーダ石灰自動車ガラスに20ミルの湿った被膜を塗布した。乾燥後、ランプ電流33Aおよび10インチ／秒の書写での50WNd : YAGレーザーの作動により、電気抵抗約0.004Ω／平方を有する約0.8mmの幅のラインパターンを製造した。この抵抗値は従来の焼結セラミック銀導電性被膜の範囲内にある。

【0056】本発明のマーキング物質を用いて製造されたマークは高い使用温度にさらした後で明るく、判読可能であり、これに対して元素金属粉末を含有するマーキング物質を用いて製造されたマークは高温にさらした後に判読できなかった。

【0057】本発明の特別な実施態様を説明のために記

載したが、本発明から逸脱することなく、本発明の詳細な説明の多くの変更実施態様が実施できることは当業者に明らかである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施態様によりマーキング物質が被覆された支持体の断面を有する部分的斜視図である。

【図2】マーキング物質の一部がレーザーで照射された後の図1の支持体の断面を有する部分的斜視図である。

【図3】マーキング物質の照射されない部分が除去され、支持体上に明るい、耐酸化性のマークが生じた後の図1および図2の支持体の断面を有する部分的斜視図である。

【図4】本発明の他の実施態様によりマーキング物質が被覆された支持体の断面を有する部分的斜視図である。

【図5】マーキング物質の一部がレーザーで照射された後の図4の支持体の断面を有する部分的斜視図である。

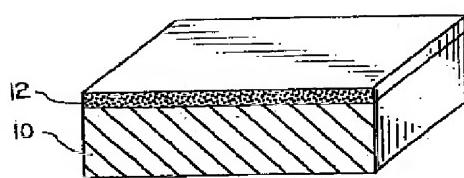
【図6】マーキング物質の照射されない部分が除去され、支持体に明るい、耐酸化性のマークが生じた後の図4および図5の支持体の断面を有する部分的斜視図である。

【図7】本発明によりマークされたチタン合金支持体の写真である。図7の上側の図はマーキング実施後の支持体を示す。図7の下側の図は約538°C (1000°F) の使用温度にさらした後の同様にマークされたチタン合金支持体を示す。

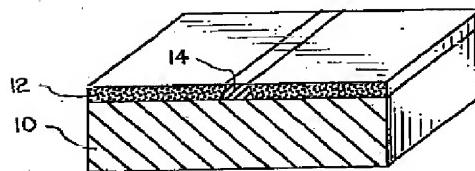
【図8】本発明によりマークされたステンレス鋼支持体の写真である。図8の上側の図はマーキング実施後の支持体を示す。図8の下側の図は約538°C (1000°F) の使用温度にさらした後の同様にマークされたステンレス鋼支持体を示す。

【図9】種々の形のマーキング物質組成物でレーザーマーキングされ、引き続き約538°C (1000°F) の使用温度にさらされたインコネルニッケル合金支持体の写真である。

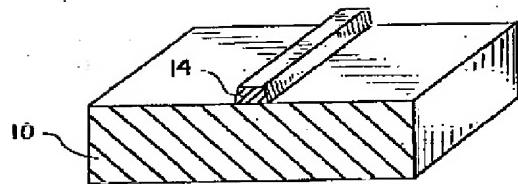
【図1】



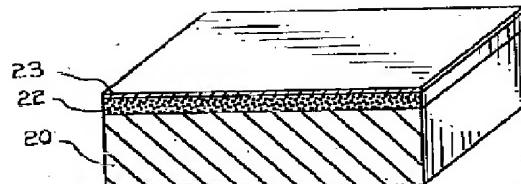
【図2】



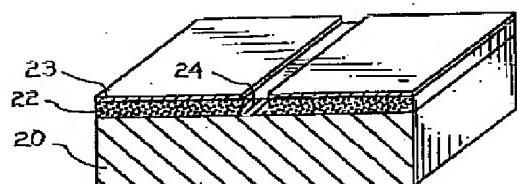
【図3】



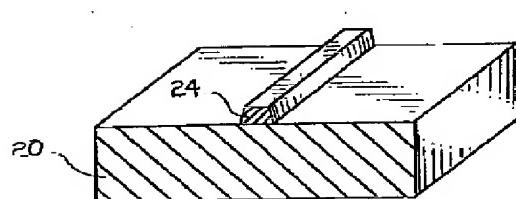
【図4】



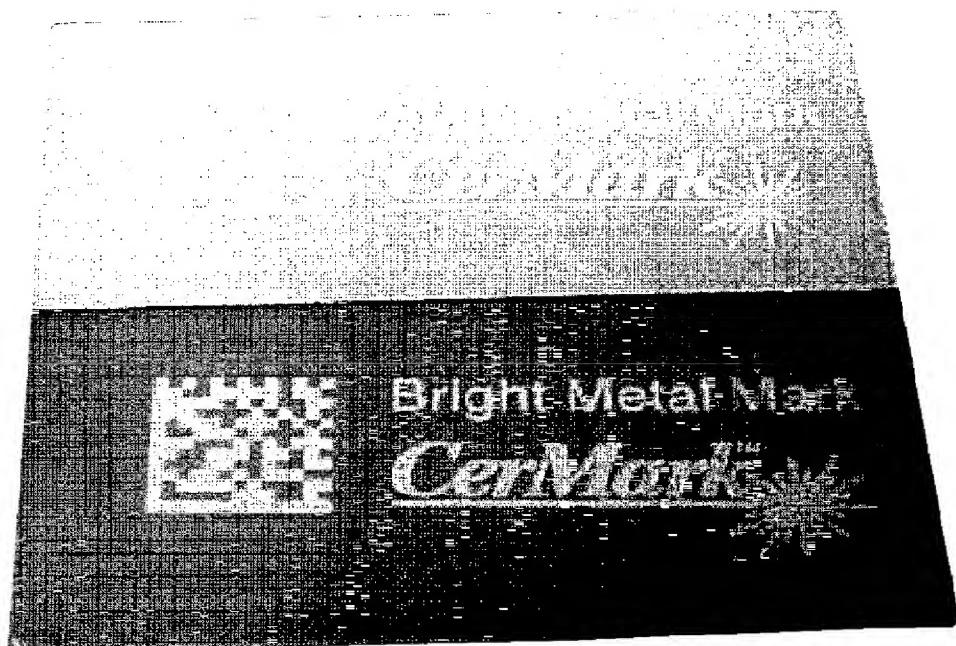
【図5】



【図6】



【図7】

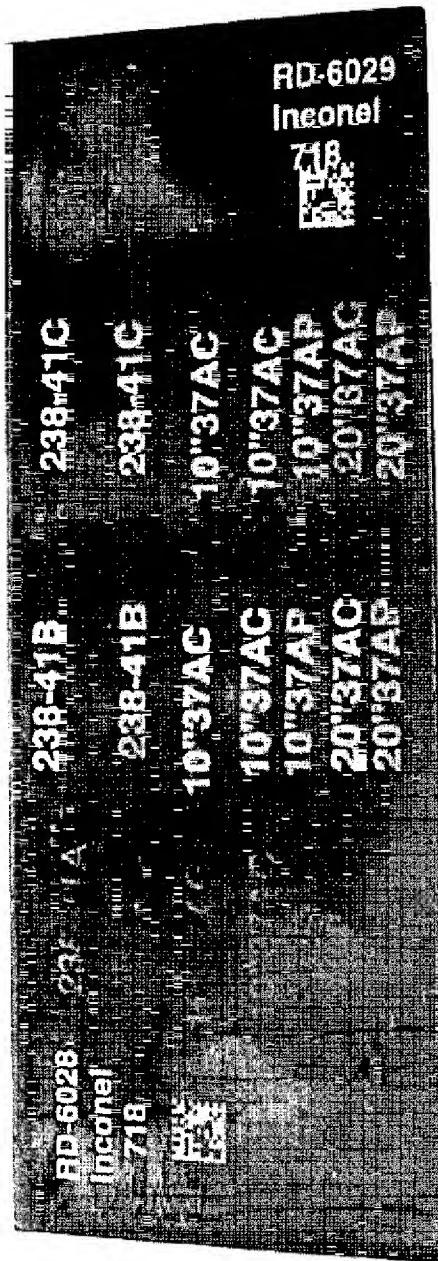


(専1) 001-219387 (P2001-219387A)

【図8】



【図9】



例 4 例 2 例 3

フロントページの続き

(72)発明者 ティモシー エー ネル  
アメリカ合衆国 ペンシルヴァニア マク  
マレー キャシー アン コート 110